

*Date: December 1, 1999*

### *Declaration*

*I, Megumi Odawara, a translator of Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd., of 16-3, 2-chome, Nogami-cho, Fukuyama, Japan, do solemnly and sincerely declare that I understand well both the Japanese and English languages and that the attached document in English is a full and faithful translation, of the copy of Japanese Laid-open Patent No. Sho-64-37475 laid open on February 8, 1989.*

*M. Odawara*

*Megumi Odawara*

*Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd.*

Dense-Porous Complex Ceramic Manufacturing Method

Japanese Laid-open Patent No. Sho-64-37475

Laid open on: February 8, 1989

Application No. Sho-62-194797

Filed on: August 4, 1987

Inventor: Akiko IGATA

Applicant: Asahi Kogaku Kogyo Kabushiki Kaisha

Patent Attorney: Kunio MIURA, et al.

#### SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

Dense-Porous Complex Ceramic Manufacturing Method

2. WHAT IS CLAIMED IS;

(1) A dense-porous complex ceramic manufacturing method wherein ceramic powder is molded in a predetermined shape to be a dense base, and ceramic slurry having the same property as that of the above is added with heat-decomposable organic substance to be porous base slurry, and the dense base and porous base slurry are dried in a contacted condition with each other, and sintered.

(2) A dense-porous complex ceramic manufacturing method as set forth in Claim 1, wherein the dense base is formed by

pressurizing and molding the ceramic powder.

(3) A dense-porous complex ceramic manufacturing method as set forth in Claim 1, wherein the dense base is formed by temporarily baking the ceramic powder after being pressurized and molded.

(4) A dense-porous complex ceramic manufacturing method as set forth in Claim 1, wherein the dense base is formed by adding a binder to the ceramic powder, and slip-casting it.

(5) A dense-porous complex ceramic manufacturing method as set forth in any of Claims 1 through 4, wherein the porous base slurry contains hydrogen peroxide as a foaming agent.

(6) A dense-porous complex ceramic manufacturing method as set forth in any of Claims 1 through 4, wherein the porous base slurry contains organic resin beads or organic fibers which are decomposed and volatilized by being sintered as heat-decomposable organic substances.

(7) A dense-porous complex ceramic manufacturing method as set forth in any of Claims 1 through 6, wherein the ceramic is calcium phosphate-based ceramic.

### 3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

#### "Field of the Art"

The present invention relates to a manufacturing method for dense-porous complex ceramic which is preferable as an

implant material for an artificial root of a tooth and an artificial bone.

#### "Prior Art and Problems Thereof"

Recently, as an implant material for, for example, an artificial root of a tooth and an artificial bone, various ceramics such as a calcium phosphate-based material represented by hydroxyapatite, alumina, and zirconia have been used.

Ceramic slurry which is synthesized by a wet method is dried, and then, ground into ceramic powder, and this ceramic powder is molded by a method such as pressure-molding and slip-casting, dried, and sintered, whereby the above various ceramics are manufactured. The ceramic thus obtained generally has a dense structure.

On the other hand, the ceramic powder is made into slurry, added and mixed with a foaming agent or a heat-decomposable organic substance, and this mixture is maintained in a predetermined shape, and then, dried and sintered, whereby porous ceramic has also been manufactured. As such a foaming agent or heat-decomposable organic substance, hydrogen peroxide and resin beads which are decomposed and volatilized by being sintered are used.

Although dense ceramic has sufficient strength as an

implant material, since it is poor in the circulation of body fluids such as blood, when the dense ceramic is implanted in a human body, its bonding performance with the peripheral tissues is poor. That is, in order to bond an implant material with the peripheral tissues, it is necessary that new bone cells are formed at the periphery, that is, conductivity is required. However, conductivity is not sufficiently obtained.

Also, as for porous ceramic, since a body fluid such as blood circulates through the pores, new bone cells are easily formed at the periphery, and excellent conductivity is obtained, however, due to porous material, sufficient strength as an implant material is difficult to be obtained.

Therefore, a technology has been demanded wherein, by bonding dense ceramic and porous ceramic together, conductivity when they are implanted in a human body is improved, and sufficient strength is obtained.

Conventionally, as for bonding of such ceramic, a method in which respective ceramic materials are bonded by using an adhesive, or a method in which one ceramic material is coated with another ceramic material has been employed.

However, in the manufacturing methods for compounds as mentioned above, a layer having a different property such as an adhesive or a middle layer must be interposed, whereby the

safety of a human body and conductivity are lowered. Also, in the coating method, it is difficult to make the coating ceramic thick. Furthermore, in all cases, bonding strength is not sufficient, and strength at the bonding portions is easily lowered.

#### "Object of the Invention"

The object of the invention is to provide a dense-porous complex ceramic manufacturing method whereby dense ceramic and porous ceramic can be bonded together with sufficient strength without interposing a layer with a different property in easy processes.

#### "Composition of the Invention"

The dense-porous complex ceramic manufacturing method of the invention is characterized in that ceramic powder is molded in a predetermined shape as a dense base, ceramic slurry with the same property as mentioned above is added with a foaming agent or a heat-decomposable organic substance to be porous base slurry, and the dense base and porous base slurry are dried in a contacted condition with each other, and sintered.

Thus, when the dense base and porous base slurry are dried in a contacted condition with each other, and sintered, both are simultaneously sintered, whereby united complex ceramic is obtained. In this complex ceramic, the dense base part and

porous part are directly bonded together without an interposed layer of a different property, and also, the bonding interface has a degree of strength so as not to be broken even if it is cut out by a diamond disk. Also, since the dense base and porous base slurry are only simultaneously sintered in a contacted condition with each other, the manufacturing processes are remarkably simplified.

#### "Preferred Embodiment of the Invention"

In the invention, as ceramic to be used, various ceramics, for example, calcium phosphate-based ceramic represented by hydroxyapatite, alumina, zirconia, etc., are available, however, in a case where the ceramic is used as a living body material, calcium phosphate-based ceramic which is excellent in living body fusion is particularly appropriate.

These ceramics can be obtained by a generally known method such as a wet method synthesis and dry method synthesis. For example, when ceramic is synthesized by the wet method, the slurry is dried and ground, whereby ceramic powder can be prepared. On the other hand, when ceramic is synthesized by the dry method, the obtained ceramic powder can be used as it is.

In the invention, the ceramic powder thus prepared is molded in a predetermined shape to be a dense base. As for

molding, a pressure-molding method by means of mold-press or rubber-press, or a method for slip-casting the ceramic powder added with a binder such as water and an organic resin, etc., is employed. Also, after the ceramic powder is molded, it is further temporarily baked, whereby a dense base can be formed.

On the other hand, by adding a foaming agent to ceramic slurry with the same property as mentioned above, porous base slurry is prepared. It is not always necessary that this ceramic is completely the same ceramic as mentioned above if it is the same-based ceramic, and for example, a combination of materials equivalent to hydroxyapatite and fluoroapatite, etc., can be used. As this slurry, slurry synthesized by the wet method can be used as it is, or prepared ceramic powder is dispersed in water or an organic solvent, and can be used as the slurry. Also, as a foaming agent, for example, a material such as hydrogen peroxide or albumen which forms bubbles in slurry is used, and as a heat-decomposable organic substance, for example, an organic matter such as organic resin beads and organic fibers which are decomposed and volatilized by being sintered is used.

In the invention, the dense base and porous base slurry which are obtained as mentioned above are dried in a contacted condition with each other, and sintered. In this case, as a method for drying them in a condition where both are contacted



with each other and sintering them, for example, a method is used wherein porous base slurry is put into a heat-resistant container, for example, the dense base is soaked in the porous base slurry, and dried in this condition, the entirety is solidified, and further, extracted from the container, and sintered. Thus, by sintering, the dense base is made as a dense ceramic sintered compact, and the porous base slurry is made as a porous ceramic sintered compact, whereby complex ceramic in which both compacts are bonded together is obtained.

Complex ceramic thus obtained can be cut out in a desired shape as necessary by a diamond disk, etc., and used as an implant material for an artificial root of a tooth and artificial bone, etc.

#### "Examples of the Invention"

##### Example 1

Hydroxyapatite synthesized by the generally known wet method was sprayed and dried by a spray dryer (mobile miner type manufactured by Ashizawa Niro Co.), whereby spherical powdery particles with a particle diameter of 5 through 20  $\mu\text{m}$  (average particle diameter 10  $\mu\text{m}$ ) were obtained. The powdery particles were temporarily baked at 700°C, and milled by a dry method mill, whereby uneven powdery particles with particle diameters of 1 through 10  $\mu\text{m}$  were prepared, and used

as an ingredient A.

The ingredient A was press-molded by a mold, and pressurized by a rubber press (manufactured by Yuken Kogyo Co.) with a pressure of  $2\text{t/cm}^3$ , and then molded and processed in a circle bar shape, whereby a dense base was obtained.

On the other hand, the ingredient A was put into a package made from polyethylene, added with a solution of 0.8% by weight of hydrogen peroxide, and thoroughly mixed while being kneaded by hand, whereby porous base slurry was obtained. The adding amount of a hydrogen peroxide solution was 57% by weight.

This porous base slurry was poured into a heat-resistant container, the dense base obtained as mentioned above was put into the slurry, and the container was left at  $120^\circ\text{C}$  for 24 hours in a circulation type blowing dryer, whereby a foam dried body was obtained. Herein, the dense base was inserted so that bubbles formed in the porous layer were expanded in the direction perpendicular to the inserting direction of the dense base (that is, the horizontal direction). The obtained dried body was extracted from the container and sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 4 hours, whereby a dense-porous compound of hydroxyapatite was obtained.

When this compound was cut out by a diamond disk, the bonding interface between the dense layer and porous layer was

not broken, and it was found that they were securely bonded. A photo of this cut section is shown in Fig. 1.

#### Example 2

The ingredient A was added with a disperser, inorganic binder, and pure water, mixed, kneaded, and ground by a wet method bowl mill, and slip-cast, whereby a dense base was obtained.

The dense base thus obtained was put into porous base slurry which was the same as in example 1, and thereafter, foamed and dried in the same way as in example 1, and furthermore, sintered, whereby a dense-porous compound of hydroxyapatite was obtained.

When this compound was cut out by a diamond disk, the bonding interface between the dense layer and porous layer was not broken, and therefore, it was found that they were securely bonded together.

#### Example 3

The dense base obtained in example 1 was further temporarily baked at 700°C for 4 hours to be a dense base. This dense base was put into the porous base slurry which was the same as in example 1, foamed and dried in the same way as in example 1, and further sintered, whereby a dense-porous compound of hydroxyapatite was obtained.

When this compound was cut out by a diamond disk, the bonding interface between the dense layer and porous layer was not broken, and therefore, it was found that they were securely bonded together.

#### "Effects of the Invention"

As described above, according to the invention, in comparison with the prior-art method, a dense-porous complex ceramic having a strongly bonded interface can be obtained by easier manufacturing processes, and since a middle layer such as an adhesive layer, etc., is unnecessary at the bonding interface, the obtained compound has no layer with a different property, and can be made excellent in various properties such as heat-resistance, heat-resistant cycles, water-resistance, and living body conformity, etc., and furthermore, the porous layer to be bonded with the dense layer can be formed so as to have a desired thickness.

#### 4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a photo of the cut section of the dense-porous complex ceramic obtained in an embodiment of the invention.

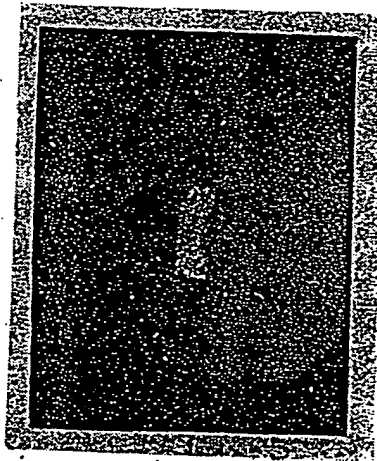


FIG. 1

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭64-37475

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月8日

C 04 B 37/00  
A 61 L 27/00

C-8317-4G

H-6779-4C

J-6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法

⑮ 特 願 昭62-194797

⑯ 出 願 昭62(1987)8月4日

⑰ 発 明 者 伊 形 明 子 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社  
内

⑱ 出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

⑲ 代 理 人 弁理士 三浦 邦夫 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス粉末を所定形状に成形して緻密質基体とし、前記と同質のセラミックスのスラリーに発泡剤または熱分解性有機物質を添加して多孔質基体スラリーとし、前記緻密質基体と前記多孔質基体スラリーとを接触させた状態で乾燥し、焼成することを特徴とする緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、前記緻密質基体は、前記セラミックス粉末を加圧成形したものである緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法。

(3) 特許請求の範囲第1項において、前記緻密質基体は、前記セラミックス粉末を加圧成形した後、仮焼したものである緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法。

(4) 特許請求の範囲第1項において、前記緻密

質基体は、前記セラミックス粉末にバインダーを添加して焼込成形したものである緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法。

(5) 特許請求の範囲第1~4項のいずれかにおいて、前記多孔質基体スラリーは、発泡剤として過酸化水素を含有するものである緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法。

(6) 特許請求の範囲第1~4項のいずれかにおいて、前記多孔質基体スラリーは、熱分解性有機物質として焼成によって分解揮散する有機樹脂ビーズまたは有機繊維を含有するものである緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法。

(7) 特許請求の範囲第1~6項のいずれかにおいて、前記セラミックスは、リン酸カルシウム系セラミックスである緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「技術分野」

本発明は、例えば人工歯根、人工骨などのインプラント材料として好適な緻密質-多孔質複合セ

ラミックスの製造法に関する。

#### 「従来技術およびその問題点」

近年、例えば人工歯根、人工骨などのインプラント材料として、ハイドロキシアパタイトに代表されるリン酸カルシウム系材料、アルミナ、ジルコニアなどの各種セラミックスが用いられるようになってきた。

これらのセラミックスは、例えば湿式合成したセラミックススラリーを乾燥した後、粉碎してセラミックス粉末とし、このセラミックス粉末を加圧成形、鑄込成形などの方法で成形して、乾燥、焼成することにより製造されている。また、例えば乾式合成したセラミックス粉末をそのまま成形して、乾燥、焼成することによって製造することもできる。こうして得られたセラミックスは、一般に緻密質な構造を有している。

一方、セラミックス粉末をスラリー化した後、これに発泡剤または熱分解性有機物質を添加混合し、この混合物を所定形状に保持した後、乾燥、焼成することによって、多孔質のセラミックスも

伝導性を良好にすると共に、十分な強度をも得られるようにする技術が求められている。

従来、このようなセラミックスの接合においては、それぞれのセラミックス材料を接着剤を用いて接合する方法や、一方のセラミックス材料に他方のセラミックス材料をコーティングする方法などが採用されていた。

しかしながら、上記のような複合体の製造方法では、接着剤や中間層などの異なる性質を持つ相を介在させる必要があるため、人体に対する安全性や伝導性が低下するという問題点があった。また、コーティング方法では、コーティングする方のセラミックスを厚く形成することが困難であるという問題点があった。さらに、いずれの場合においても、接合強度が十分に得られず、接合部分において強度が低下しやすいという問題点があった。

#### 「発明の目的」

本発明の目的は、緻密質のセラミックスと多孔質のセラミックスとを、簡単な工程で、異なる性

製造される。これらの発泡剤または熱分解性有機物質としては、過酸化水素や、焼成により分解揮散する樹脂ビーズなどが使用されている。

緻密質のセラミックスは、インプラント材料としての強度が十分に得られる反面、血液などの体液の流通性に乏しいため、人体に埋設されたときにその周りの組織との結合性が劣るという問題点があった。すなわち、インプラント材料がその周りの組織と結合するためには、その周りに新しい骨細胞が形成されること、すなわち伝導性が必要とされるが、この伝導性が十分に得られないという問題点があった。

また、多孔質のセラミックスは、血液などの体液が気孔を通して流通するので、その周りに新しい骨細胞が形成されやすく、良好な伝導性を有しているが、多孔質であるため、インプラント材料としての十分な強度が得られにくいという問題点があった。

このため、緻密質のセラミックスと多孔質のセラミックスとを接合して、人体に埋設したときの

質を持つ相が介在することなく、強い強度をもって接合できるようにした緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法を提供することにある。

#### 「発明の構成」

本発明による緻密質-多孔質複合セラミックスの製造方法は、セラミックス粉末を所定形状に成形して緻密質基体とし、前記と同質のセラミックスのスラリーに発泡剤または熱分解性有機物質を添加して多孔質基体スラリーとし、前記緻密質基体と前記多孔質基体スラリーとを接触させた状態で乾燥し、焼成することの特徴とする。

このように、緻密質基体と多孔質基体スラリーとを接触させた状態で乾燥し、焼成すると、両者が同時に焼成されて一体化した複合セラミックスが得られる。この複合セラミックスは、緻密質部分と多孔質部分とが直接接合して異なる性質を持つ相が全く介在しておらず、しかもその接合界面は、ダイヤモンドディスクで切りだすことによっても破壊されない程度の強い接合強度を有している。また、緻密質基体と多孔質基体スラリーとを

接触させた状態で同時に焼成するだけでよいので、製造工程も極めて簡略化される。

#### 「発明の好ましい態様」

本発明において使用するセラミックスとしては、例えばハイドロキシアパタイトを代表とするリン酸カルシウム系セラミックス、アルミナ、ジルコニアなどの各種セラミックスが使用可能であるが、生体材料として使用する場合には、生体融合性に優れたリン酸カルシウム系セラミックスが特に適している。

これらのセラミックスは、例えば湿式合成、乾式合成など公知の方法で得ることができる。例えば湿式合成した場合には、そのスラリーを乾燥させ、これを粉砕してセラミックス粉末を調製することができる。また、乾式合成した場合には、得られたセラミックス粉末をそのまま使用することができる。

本発明では、上記のようにして調製されたセラミックス粉末を所定形状に成形して緻密質基体とする。成形は、例えば金型プレス、ラバープレス

本発明では、上記のようにして得られた緻密質基体と多孔質基体スラリーとを接触させた状態で乾燥し、焼成する。この場合、両者を接触させた状態で乾燥し、焼成する方法としては、例えば多孔質基体スラリーを耐熱性の容器などに入れ、この多孔質基体スラリーに緻密質基体を浸漬させ、その状態で乾燥させて全体を固化し、さらに耐熱性容器から取出して焼成する方法などが採用される。こうして焼成することにより、緻密質基体は緻密質のセラミックス焼結体となり、多孔質基体スラリーは多孔質のセラミックス焼結体となり、両者が一体に接合した複合セラミックスが得られる。

こうして得られた複合セラミックスは、必要に応じてダイヤモンドディスクなどで所望の形状に切りだして、人工歯根、人工骨などのインプラント材料にすることができる。

#### 「発明の実施例」

##### 実施例1

公知の方法で湿式合成したハイドロキシアパ

などの手段で加圧成形する方法、セラミックス粉末に水や有機樹脂などのバインダーを加えて焼込成形する方法などが採用される。なお、セラミックス粉末を成形した後、さらに仮焼して緻密質基体としてもよい。

一方、上記と同質のセラミックスのスラリーに発泡剤を添加して多孔質基体スラリーを調製する。このセラミックスは、上記と同系統のセラミックスであればよく、必ずしも完全に同じセラミックスである必要はなく、例えばハイドロキシアパタイトとフルオロアパタイトなどのような似たような材質からなる組合せであってもよい。このスラリーは、例えば湿式合成したスラリーをそのまま用いてもよく、あるいは調製したセラミックス粉末を水や有機溶媒などに分散させてスラリーとしてもよい。また、発泡剤としては、例えば過酸化水素や卵白などのスラリー中で気泡を形成する材料が使用され、熱分解性有機物質としては、例えば有機樹脂ビーズ、有機繊維などの焼成によって分解揮散する有機物が使用される。

イトをスプレードライヤー（アシザワ・ニロ社製、モービルマイナ型）で噴霧乾燥して粒径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ （平均粒径 $10 \mu\text{m}$ ）の球状粉粒体を得た。この粉粒体を $700^\circ\text{C}$ で仮焼し、乾式ミルにて粉砕し、粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の不定形粉粒体を調製し、これを原料Aとした。

原料Aを金型でプレス成形し、さらにラバープレス（油研工業社製）で $2\text{t/cm}^2$ の圧力で加圧した後、丸棒状に成形加工して緻密質基体を得た。

一方、原料Aをポリエチレン製の袋に入れ、これに $0.8$ 重量%の過酸化水素水溶液を加え、手でもみながらよく混合して多孔質基体スラリーを得た。なお、過酸化水素水溶液の添加量は、 $57$ 重量%とした。

この多孔質基体スラリーを耐熱容器に移し、このスラリー中に上記で得られた緻密質基体を入れ、循環式送風乾燥器内で $120^\circ\text{C}$ で $24$ 時間放置し、発泡乾燥体を得た。ここで、多孔質層に形成される気孔が、緻密質基体の挿入方向に対してほぼ垂直な方向（すなわち水平方向）に延びるよう



に緻密質基体を焼いた。得られた乾燥体を容器から取出し、1200℃で4時間焼成し、ハイドロキシアパタイトの緻密質-多孔質複合体を得た。

この複合体をダイヤモンドディスクにて切りだしたところ、緻密質層と多孔質層の接合界面は破壊されず、強固に接合していることが明らかとなった。なお、この破断面写真を第1図に示す。

#### 実施例2

原料Aに、分散剤、無機バインダー、純水を加え、湿式ボールミルにて72時間混練、粉碎し、これを焼込成形して緻密質基体を得た。

このようにして得られた緻密質基体を実施例1と同様な多孔質基体スラリー中に入れ、その後、実施例1と同様にして発泡乾燥させ、さらに焼成してハイドロキシアパタイトの緻密質-多孔質複合体を得た。

この複合体をダイヤモンドディスクで切りだしたところ、緻密質層と多孔質層の接合界面は破壊されず、強固に接合していることが明らかとなっ

に接合される多孔質層を所望の厚さに形成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例で得られた緻密質-多孔質複合セラミックスの破断面写真である。

特許出願人	旭光学工業株式会社
代理人	弁理士 三浦邦夫
同	弁理士 松井 茂
同	弁理士 笹山善美



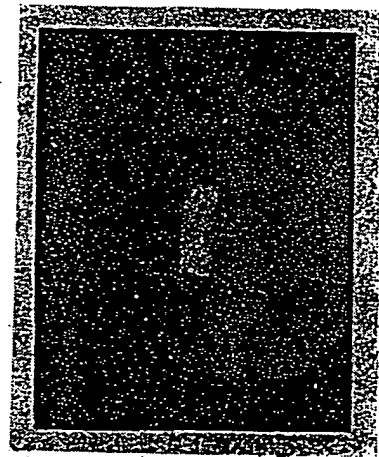
#### 実施例3

実施例1で得られた緻密質基体をさらに700℃で4時間仮焼して緻密質基体とした。この緻密質基体を実施例1と同様な多孔質基体スラリー中に入れ、実施例1と同様にして発泡乾燥させ、さらに焼成してハイドロキシアパタイトの緻密質-多孔質複合体を得た。

この複合体をダイヤモンドディスクで切りだしたところ、緻密質層と多孔質層の接合界面は破壊されず、強固に接合していることがわかった。

#### 「発明の効果」

以上説明したように、本発明によれば、従来の方法と比較してより簡単な製造工程により強固な接合界面を有する緻密質-多孔質複合セラミックスを得ることができ、かつ、その接合界面には接着剤層等の中間層を必要としないので、得られる複合体には異なる性質を持つ相がなく、耐熱性、耐熱サイクル性、耐水性、生体適合性等の諸特性を優れたものとすることができ、さらに緻密質層



第1図